



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application No. : 10/733,757 Confirmation No. :  
Applicant : Frank DUVINAGE, et al.  
Filed : December 12, 2003  
TC/A.U. : To Be Assigned  
Examiner : To Be Assigned  
Docket No. : 095309.52997US  
Customer No. : 23911  
Title : PROCESS FOR GENERATING NITROUS OXIDES AND  
RELATED APPARATUS

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 102 58 185.1, filed in Germany on 12 December 2002, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

Donald D. Evenson  
Registration No. 26,160  
Lawrence E. Carter  
Registration No. 51,532

January 21, 2004

CROWELL & MORING, LLP  
Intellectual Property Group  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844

DDE:LEC:adb  
Document#300142



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 58 185.1

**Anmeldetag:** 12. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** Siemens Aktiengesellschaft, München/DE;  
DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE.

**Bezeichnung:** Verfahren zur Erzeugung von Stickoxiden  
und zugehörige Vorrichtung

**IPC:** C 01 B 21/20

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Agurks

## Beschreibung

Verfahren zur Erzeugung von Stickoxiden und zugehörige Vorrichtung

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von Stickoxiden mittels eines plasmagestützten Verfahrens aus Luft, Abgas und/oder einem anderen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasgemisch zur Erzeugung von Ammoniak als Reduktionsmittel für eine nach dem SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) arbeitenden Abgasreinigung bei einer Verbrennungskraftmaschine in mobilen Anlagen, insbesondere in einem Kraftfahrzeug. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf die zugehörige Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, bei der ein Plasmareaktor vorhanden ist.

15

Die katalytische Reduktion von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) an Bord von Kraftfahrzeugen (KFZ) mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren erfordert wegen des sauerstoffhaltigen Abgases ein Reduktionsmittel (RM). Mit Kohlenwasserstoffen als RM läuft die katalytische Reaktion nicht besonders selektiv, so dass ein großer Teil des RM mit dem Sauerstoff im Abgas reagiert ohne reduzierend zu wirken. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) oder  $\text{NH}_3$  abspaltende RM wie Harnstoff hingegen erfordern normalerweise einen zusätzlichen Tank oder Vorratsbehälter und eine entsprechende Infrastruktur für die Versorgung der Kraftfahrzeuge.

20

Um ohne eine solche Infrastruktur auszukommen wurde vom Stand der Technik bereits vorgeschlagen,  $\text{NH}_3$  an Bord von Kfz zu erzeugen, wozu beispielsweise auf die DE 199 03 533 A1, DE 199 22 960 A1 und die DE 199 22 961 A1 verwiesen wird.

30

In der DE 199 03 533 A1 wird vorgeschlagen,  $\text{NH}_3$  durch die Kombination eines Gasentladungsplasmas und eines Katalysators in einem fetten Gasstrom zu erzeugen. Der fette Gasstrom wird hier erfindungsgemäß durch einen unterstöchiometrisch mit Luft betriebenen Brenner, einen unterstöchiometrisch mit Luft

35

betriebebenen Zylinder der Verbrennungskraftmaschine oder durch Einspritzen von Kohlenwasserstoffen in einen Luftstrom erzeugt. Wie Untersuchungen ergeben haben, läuft die  $\text{NH}_3$ -Bildung jedoch nicht ausreichend selektiv ab. Vor allem kommt es zur Bildung schädlicher und giftiger Nebenprodukte, insbesondere von HCN. Für die Plasma-Erzeugung werden vorzugsweise dielektrisch behinderte Entladungen vorgeschlagen.

10 In der DE 199 22 960 A1 wird vorgeschlagen, zur  $\text{NH}_3$ -Erzeugung den fetten Gasstrom aus unterstöchiometrisch mit Luft betriebenen Zylindern einer Verbrennungskraftmaschine erst durch einen Plasmareaktor und danach durch einen katalytischen Reaktor zu leiten. Sowohl der verwendete Plasmareaktor als auch der Katalysator werden nicht näher spezifiziert. Auch hier  
15 ist jedoch mit der Bildung von Nebenprodukten wie HCN zu rechnen.

In der DE 19 22 961 A1 wird vorgeschlagen,  $\text{NH}_3$  durch Reduktion von NO in einem fetten Gasstrom zu erzeugen und das dafür  
20 erforderliche NO durch eine separate, von der Verbrennungskraftmaschine unabhängige Quelle zu erzeugen. Bevorzugt soll dafür ein heißes Plasma eingesetzt werden, das jedoch nicht näher spezifiziert wird.

Bei allen obigen Problemlösungen zur Abgasreinigung mittels eines plasmabasierten  $\text{NH}_3$ -Erzeugung an Bord eines Kraftfahrzeuges bleiben offene Fragen und Probleme unbehandelt:

- Die Bildung von z.T. extrem gefährlichen Nebenprodukten muss unter allen Umständen verhindert werden. Andernfalls  
30 ist ein solches Abgasreinigungssystem nicht genehmigungsfähig.
- Der Energiebedarf für die  $\text{NH}_3$ -Erzeugung an Bord des Kfz muss niedrig sein. Da mager betriebene Verbrennungsmotoren nur solange attraktiv sind, wie der Kraftstoffverbrauch und damit die  $\text{CO}_2$ -Emission deutlich unter den entsprechenden  
35 Werten von Kfz mit stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren (Ottomotoren mit geregelterm 3-Wege-Kata-

lysator) liegen, kommt einer energetisch effizienten  $\text{NH}_3$ -Erzeugung höchste Bedeutung zu.

- Die Selektivität der  $\text{NH}_3$ -Erzeugung muss hoch sein, um ausreichende  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen im Abgasstrang erzielen zu können.
- Der Plasma-Reaktor bzw. der plasmakatalytische Reaktor muss kompakt und gleichzeitig für eine ausreichend lange Betriebsdauer im Kfz ausgelegt sein.
- Die elektrische Versorgung muss kompakt, kompatibel mit dem Betrieb von Kfz und kostengünstig produzierbar sein.

Ausgehend vom Stand der Technik ist es daher Aufgabe der Erfindung, das Verfahren zur Abgasreinigung so zu ertüchtigen, dass es insbesondere hinsichtlich der  $\text{NO}_x$ -Erzeugung für eine praxisgerechte Verwendung einsetzbar ist. Insbesondere dazu soll eine zugehörige Vorrichtung geschaffen werden.

Die Aufgabe ist bei einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die Maßnahmen des Patentanspruches 1 gelöst. Eine zugehörige Anordnung ist im Patentanspruch 11 angegeben. Weiterbildungen des Verfahrens bzw. der zugehörigen Anordnung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Erzeugung von  $\text{NH}_3$  an Bord eines Kraftfahrzeuges angegeben, das auf einem Plasmaverfahren zur Erzeugung von  $\text{NO}_x$  basiert und die für den praktischen Einsatz nötigen Anforderungen erfüllt. Vorgeschlagen wird ein solches Plasmaverfahren zur  $\text{NO}_x$ -Erzeugung aus Luft, Abgas oder einem anderen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasgemisch als Betriebsgas, das folgende Eigenschaften aufweist:

- Der Massenstrom des Betriebsgases ist klein gegen den Abgasmassenstrom der Verbrennungskraftmaschine.
- Das Betriebsgas wird durch die Gasentladung auf Temperaturen über 2000 K, bevorzugt über 2800 K erhitzt.
- Molekularer Stickstoff und Sauerstoff werden durch nicht-thermische, plasmainduzierte Stossprozesse mit hochenerge-

tischen Elektronen elektronisch angeregt, dissoziiert und ionisiert.

- Durch Reaktionen der elektronisch angeregten Moleküle, Molekülbruchstücke und Ionen mit dem durch das Plasma aufgeheizten Betriebsgas werden Stickoxide, bevorzugt jedoch

5 aufgrund der hohen Temperatur NO gebildet. Die Reaktionszeiten dafür werden durch Gastemperatur und Bildungsraten angeregter Moleküle und Molekülbruchstücke im Bereich von unter 1  $\mu$ s bis zu 10 ms gehalten.

- 10 ◦ Das im heißen Betriebsgas gebildete NO wird durch schnelle Abkühlung mit einer Rate von typisch 100000 K/s, mindestens jedoch 10000 K/s, auf Temperaturen unter 1500 K, bevorzugt unter 1000 K, chemisch stabilisiert.

- 15 ◦ Die durch das Gasentladungsplasma erzeugte NO<sub>x</sub>-Konzentration ist groß gegen die NO<sub>x</sub>-Konzentration im Abgas. Bevorzugt wird das NO mit der maximalen thermodynamisch möglichen Konzentration von ca. 5 % erzeugt. Ein typischer Bereich liegt bei 2 % bis 5 %.

20 Diese Eigenschaften werden bei einer erfindungsgemäßen Vorrichtung insbesondere dadurch erreicht, dass

- im Plasmareaktor ein räumlich und/oder zeitlich stark fluktuierendes Gasentladungsplasma betrieben wird,
- das Plasma eine spezifische Energiedichte, d.h. ein Verhältnis von Plasmaleistung zu Gasvolumenstrom, von 1 kJ/m<sup>3</sup> bis 50 kJ/m<sup>3</sup>, bevorzugt 2 kJ/m<sup>3</sup> bis 10 kJ/m<sup>3</sup> aufweist und
- das mit einer Geschwindigkeit von 10 m/s bis 50 m/s in die Plasmazone einströmende Betriebsgas auf Geschwindigkeiten von 100 m/s bis 500 m/s beschleunigt wird.

30

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

35

Figur 1 eine graphische Darstellung mit thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen einerseits und der

thermischen NO-Bildungszeit in Luft andererseits jeweils in Abhängigkeit von der Temperatur, die Figur 2 blockschaltbildmäßig eine Abgasreinigungsanlage mit Mitteln zur  $\text{NH}_3$ -Erzeugung und die Figuren 3 bis 10 unterschiedliche Alternativen für die Ausbildung des NO-Reaktors in Figur 2.

Gleiche Elemente haben in den Figuren gleiche Bezugszeichen. Die Figuren werden teilweise gemeinsam beschrieben.

10

Beispiele für Gasentladungen mit den oben genannten Eigenschaften sind sog. Rotarcs (rotierende Lichtbögen) und Gli-darcs (Gleitlichtbögen), solange sie bei hinreichend niedrigen elektrischen Strömen von unter 1 A betrieben werden. Dabei stellen sich aufgrund des transienten Charakters der Gasentladung mit typisch 1200 V bei Elektrodenabständen von einigen Millimetern wesentlich höhere mittlere Brennfeldstärken ein als bei stabilisierten thermischen Lichtbogenplasmen.

15

20

Hier werden rotationssymmetrische Reaktorgeometrien mit einer vom eintretenden Gas umströmten, elektrisch isoliert eingesetzten Stiftelektrode als Hochspannungselektrode und einer geerdeten, mit einem zentrischen Loch versehenen Gegenelektrode vorgeschlagen, durch die das Gas aus der durch die beiden Elektroden gebildete Plasmazone in den Rückraum der Loch-elektrode austreten kann. Die Gaseinströmung erfolgt gleichmäßig über den Umfang verteilt im Rückraum der Stiftelektrode, der Gasauslass befindet sich im Rückraum der Lochelektrode. Die Geometrie dieses Reaktors ist so ausgelegt, dass die

25

30

Gasentladung zwischen der Stiftelektrode und der Eintrittsöffnung der Lochelektrode zündet. Durch die Gasströmung im Bereich der Lochelektrode wird der Ansatzpunkt der Gasentladung sehr schnell von der Eintrittsöffnung der Lochelektrode in die Lochelektrode hinein und teilweise in deren Rückraum getragen. Dabei steigt die an der Gasentladung abfallende Spannung bis auf den Wert an, den das elektrische Netzteil gerade noch bereitstellen kann. Dann reißt die Gasentladung

35

ab und zündet erneut im Bereich der Eintrittsöffnung. Dieser Vorgang wiederholt sich typischerweise mit Frequenzen von 100 Hz bis zu 10 kHz. Durch diesen Vorgang werden übermäßig hohe Ströme vermieden, die die Lebensdauer der Elektrode reduzieren. Außerdem wird über die im Vergleich zum thermischen Lichtbogen hohe mittlere Brennspannung sichergestellt, dass nichtthermische Plasmaeffekte wie Elektronenstoßdissoziation von molekularem Sauerstoff stattfinden.

- 10 Sowohl der fluktuierende Charakter der Gasentladung als auch die Stabilisierung der Brennspannung auf einem hohen Wert werden also durch die Gasströmung und damit auch durch die Geometrie des Gasentladungsreaktors bewirkt. Speziell die  
15 mittlere Brennspannung kann durch die Gasströmung auch gesteuert werden. In einer einfachen Form kann hierfür eine schnelle axiale Strömung des zugeführten Gases genutzt werden, die in der Gasentladungszone noch beschleunigt wird und so Werte bis zu einigen 100 m/s annehmen kann. Eine weitere Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich, wenn das  
20 Betriebsgas tangential in den Reaktor eingeströmt wird.

- Neben der oben bereits erwähnten Gaseinströmung in den Reaktor bestimmen die Ausformung der Lochelektrode und Maßnahmen im Rückraum dieser Lochelektrode durch gasdynamische Effekte die Reaktionszeit bei hoher Temperatur und die Abkühlrate. Dabei spielen der transiente Charakter der Gasentladung und die schnelle Gasströmung eine wichtige Rolle, zum anderen kann im Auslauf der Gasentladung in und hinter der Lochelektrode noch für einen intensiven Wandkontakt des Produktgases  
30 gesorgt werden, der die Abkühlung wesentlich beschleunigt. Typische Abstände von der Plasmazone zur Wand liegen in Strömungsrichtung des Gases bei 1 bis 5 cm. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, im Rückraum der Lochelektrode für turbulente Durchmischung mit bereits abgekühltem Gas zu sorgen,  
35 das bedingt durch die Strömung rezirkuliert. Dieser durch Rückströmzonen gekennzeichnete Effekt kann durch die tangential Gaseinströmung in den Reaktor gefördert werden. Weitere



Möglichkeiten zur Förderung dieses Effektes bestehen im Einsatz von Prallblechen oder Rezirkulationsröhrchen. Um das Erreichen der Gastemperatur von über 2800 K zu erleichtern, kann das Betriebsgas vorgewärmt werden. In einer bevorzugten Variante wird das Betriebsgas durch das Abgas der Verbrennungskraftmaschine oder das des Plasmareaktors selbst vorgeheizt. Im letztgenannten Fall kann die Erwärmung des in den Plasmareaktor einlaufenden Betriebsgases durch einen Wärmetauscher mit der Abkühlung des Produktgasstromes vorteilhaft kombiniert werden.

Schließlich kann es sowohl für das Erreichen einer hohen Gastemperatur im Plasma als auch für die nachfolgende Abkühlung vorteilhaft sein, die Gasströmung aufzuteilen und nur einen Teil des Gases durch die Plasmazone zu leiten, den anderen Teil jedoch als Quenchgas für die schnelle Abkühlung in den Reaktorrückraum einzuleiten. Eine schnelle Durchmischung ergibt sich dabei, wenn die Strömung frontal auf das aus der Lochelektrode ausströmende Heißgas gerichtet ist. Eine weitere Möglichkeit der Durchmischung besteht in der radialen oder tangentialen Einleitung des Kaltgasstromes in den Plasmagasstrom in einen Bereich zwischen Eintrittsseite und Austrittsseite der Lochelektrode.

Solche Plasmen können sowohl mit einer Gleichspannung als auch mit einer Wechselspannung betrieben werden. Die Frequenz der Wechselspannung kann zwischen 50 Hz und 1 MHz liegen. Es zeigt sich, dass bei Betrieb mit Wechselspannung die Gasentladung bei niedriger Frequenz zwar in den Nulldurchgängen der Spannung verlöscht, aufgrund der Restladungsträger aber problemlos wieder zündet. Mit ansteigender Frequenz wird das Zünden der Gasentladung erleichtert, so dass die (Wieder-)Zündspannung mit steigender Frequenz abnimmt.

Für die Erstzündung ist unabhängig von der Form der elektrischen Anregung (Gleich- oder Wechselspannung) eine wesentlich erhöhte Spannung erforderlich, die durch

- kurzzeitige Erhöhung der vom Netzgerät gelieferten Spannung oder Wechselspannungsamplitude

- oder einen separat erzeugten Zündimpuls

5 bereitgestellt werden kann. Der Zündimpuls kann entweder über ein Netzwerk von Induktivitäten, Kapazitäten, Ohm'schen Widerständen und Dioden vom eigentlichen Netzgerät abgeschirmt an die Hochspannungselektrode des Plasmareaktor gebracht werden oder für die Zündung mittels einer separaten Hilfselektrode verwendet werden. In einer bevorzugten Variante wird der

10 Zündimpuls im Hochspannungsnetzteil selbst erzeugt. Je nach Variante werden für den Zündimpuls Spannungen von typisch 6 kV (direkt an die Hochspannungselektrode; Bereich 2 kV bis 20 kV) oder weniger (ca. 1 kV bei Verwendung einer Hilfselektrode) benötigt. Um eine sichere Zündung zu gewährleisten,

15 ist für den Zündimpuls eine Mindestenergie erforderlich, die typisch im Bereich 1-100 mJ, vorzugsweise bei 20 mJ liegt.

Wichtig für den Dauerbetrieb ist eine ausreichend hohe Impedanz von 1 k $\Omega$  bis 10 k $\Omega$  des Netzteils bei Frequenzen im kHz-Bereich, um den Umschlag der Gasentladung in einen ortsfesten, thermischen Lichtbogen zu vermeiden, der durch ein schnelles Ansteigen des Gasentladungsstromes eingeleitet wird. Das kann durch Verwendung einer Drossel mit einer Induktivität von einigen Henry erreicht werden, der ein ohmscher Widerstand in Reihe geschaltet ist. Letzterer hat die Funktion, den Maximalstrom unabhängig von der Stromanstiegszeit zu begrenzen.

20

25

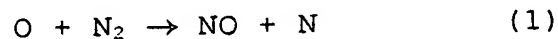
30 Das NH<sub>3</sub> wird aus dem in hoher Konzentration erzeugten NO durch katalytische Reduktion erzeugt. Dazu kann das Reduktionsmittel bestehend aus einem Kohlenwasserstoff- oder H<sub>2</sub>-haltigen Gas entweder direkt im Überschuss zugegeben werden, so dass der Restsauerstoff aus der NO-Erzeugung durch katalytische Verbrennung aufgebraucht und das NO zu NH<sub>3</sub> reduziert

35 wird, oder es kann in einem ersten Schritt der Restsauerstoff

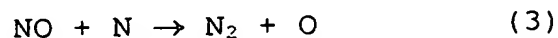
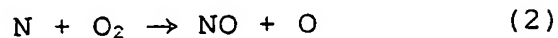
aus dem NO-haltigen Gasstrom entfernt und dann das NO zu  $\text{NH}_3$  reduziert werden.

Aufgrund der Betriebsbedingungen des Plasmareaktors können  
5 NO-Konzentrationen von 1 bis 6 % erreicht werden. Das liegt  
um Größenordnungen über den Werten, die im Abgas einer Ver-  
brennungskraftmaschine z.B. von Diesel-Pkw auftreten (derzeit  
200 ppm). Damit lässt sich NO im Nebenstrom erzeugen, und  
10 durch Zusatz von Kraftstoff und  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen zum Produkt-  
gas des NO-Generators kann katalytisch  $\text{NH}_3$  generiert werden,  
ohne dass der Kraftstoffmehrverbrauch für die Reduktionsmit-  
tel (RM)-Erzeugung den Verbrauchsvorteil des Dieselmotors ge-  
genüber dem Ottomotor konterkariert.

15 Durch den Einsatz von Temperaturen um 2800 K werden nicht nur  
Stickstoff- sondern auch Sauerstoffradikale für die NO-Erzeu-  
gung genutzt, da die Reaktion



20 einen mit steigender Temperatur stark ansteigenden Ratenkoeff-  
fizienten aufweist. In der Folge finden weitere Reaktionen  
statt, die die NO-Konzentration bei hinreichend hohen Tempe-  
raturen von über 2800 K schnell gegen den thermodynamischen  
Gleichgewichtswert führen:



30 Dabei steigt der Ratenkoeffizient der Reaktion (2) ebenfalls  
stark mit der Temperatur an, während der für Reaktion (3) nur  
schwach temperaturabhängig ist. Die thermische NO-Bildung ist  
bei Temperaturen unter 2800 K ein langsamer Prozess (sh. wei-  
ter unten in Figur 1 den Graphen 4 für die Bildungszeit  
35  $T(1/2)$ ), so dass für diese Temperaturen die thermodynamischen  
Gleichgewichtswerte (NO) nicht in kurzer Zeit erreicht werden  
können.

In der Figur 1 ist auf der Abszisse die Temperatur in Kelvin und auf der linken Ordinate die Gleichgewichtskonzentration sowie auf der rechten Ordinate die thermische NO-Bildungszeit jeweils logarithmisch aufgetragen. Mit 1 ist der Graph für ein Sauerstoffatom, mit 2 der Graph für ein Sauerstoff( $O_2$ )-Molekül und mit 3 der Graph für NO bezeichnet. Man erkennt, dass die Sauerstoff( $O_2$ )-Konzentration über die Temperatur weitestgehend konstant ist, während die O-Atom-Konzentration und die NO-Konzentration mit der Temperatur steil ansteigen und bei etwa 3000 K in eine Sättigung verlaufen. Ganz entsprechend nimmt die NO-Bildungszeit mit der Temperatur umgekehrt proportional von hohen Werten, beispielsweise  $10^4$  s bei 1500 K auf niedrige Werte, beispielsweise  $10^{-3}$  s bei 2600 K, ab.

Durch die nichtthermischen plasmainduzierten Stoßprozesse ergibt sich jedoch eine wesentliche Beschleunigung der NO-Bildung, da die die Reaktionen (1) bis (3) einleitenden Radikale (O) nun durch einen nichtthermischen Prozess und damit mit Konzentrationen deutlich über dem thermischen Gleichgewichtswert bereitgestellt werden.

Im Vergleich zu Lichtbögen wird durch die erhöhte Brennspannung und den reduzierten Strom die thermische Belastung der Elektroden niedrig gehalten. Dazu trägt auch der transiente Charakter der Gasentladung bei, der durch schnelles Laufen des Kathodenfußpunktes in der Gasströmung erzielt werden kann. Die Gasströmung verbunden mit einem kleinen Plasmavolumen sorgt auch für schnelle Abkühlung und Stabilisierung der NO-Konzentration auf einem hohen Wert: Bei langsamer Abkühlung würde durch Reaktion (3) ein Teil des gebildeten NO wieder reduziert.

Figur 2 zeigt ein Anlagenschema für die Abgasreinigung mit NO- und  $NH_3$ -Erzeugung. Wesentliches Element ist ein Plasma-Reaktor 20, dem ein Katalysator 30 für die  $O_2$ -Reduktion und ein Katalysator 40 für die Reduktion von NO zu  $NH_3$  zugeordnet

ein Katalysator 40 für die Reduktion von NO zu NH<sub>3</sub> zugeordnet werden kann. Diese Einheiten sind dem Abgasstrang 50 eines nicht dargestellten Verbrennungsmotors zugeordnet, wobei als wesentliches Element für die Abgasreinigung ein SCR (Selective Catalytic Reduction)-Reaktor 100 vorhanden ist. Letzterer Reaktor ist vom Stand der Technik bekannt, wozu beispielsweise auf die WO 99/56 858 A verwiesen wird.

In Figur 2 wird Luft in einer Leitung 22 über einen Filter 23 zu einem Kompressor 24 geführt, wobei der Kompressor 24 von einer Spannungsquelle 25 betrieben wird. Die komprimierte Luft wird einem Plasmareaktor 20 zugeführt, in dem NO<sub>x</sub> erzeugt werden. Dem Plasmareaktor 20 ist ein Netzteil 21 für hohe Spannungen zugeordnet. Parallel dazu wird in einem katalytischen Synthesegaserzeuger 28 unter Zufuhr von Kraftstoff 26 und Luft 27 Synthesegas erzeugt, das danach dem NO<sub>x</sub>-haltigen Gas zugeführt wird.

Das Gasgemisch wird einem Katalysator zur Reduktion des Restsauerstoffs unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und anschließend dem Reduktionskatalysator zur Erzeugung des NH<sub>3</sub> zugeführt.

In den Figuren 3 bis 10 sind verschiedene Alternativen der Elektrodengeometrie im NO-Reaktor 20 aus der Figur 2 dargestellt. Speziell aus Figur 3 ist ein komplettes Gehäuse 200 mit einem Gaseinlass 201 für Luft oder Abgas. Das Gas strömt entlang einer mit Hochspannung beaufschlagten Stiftelektrode 205 und wird durch einen Elektrodenrückraum 210 zur Abkühlung geführt. Es ist eine Loch-Elektrode 215 als Masse vorhanden. Es ergibt sich eine Plasmazone 220, aus der über einen Gasauslass 211 ein NO-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch herausgeleitet wird.

Ganz Entsprechendes ergibt sich in den Figuren 4 bis 10, wobei jeweils insbesondere die räumliche Ausformung der Masselektrode 215 variiert und weitere Modifikationen vorgenommen werden.

In Figur 3 enthält der NO-Reaktor 20 mit Gehäuse 200 eine einfache, planar ausgebildete Loch-Elektrode 215. In der zentralen Öffnung 216 der Loch-Elektrode 215 wird das Plasma gezündet, so dass sich die bereits erwähnte Plasmazone 220 bildet. Einflussmöglichkeiten für die Optimierung des Plasmas bestehen durch Variation des Lochdurchmessers  $D$ , der Dicke der Lochelektrode  $d$  und dem Abstand zwischen der Stiftelektrode 205 und der Eintrittsöffnung der Lochelektrode 215. Insbesondere die Dicke  $d$  der Lochelektrode 215 definiert die Länge des Plasmakanals.

Aus Figur 4 ist ein NO-Reaktor 20 mit kegelförmigem Elektrodenrückraum 210 entnehmbar. Konkret bedeutet dies, dass die Masse-Elektrode 215 nicht planar, sondern trichterförmig um den Plasmakanal ausgebildet ist, wobei wesentlich der Winkel des Kegels im Elektrodenrückraum bzw. der Winkel im Elektrodentrichter ist. Die Plasmazone 220 kann durch Variation von Lochdurchmesser  $D$ , Kegelwinkel  $\alpha$  und Abstand der Stiftelektrode 205 zur Lochelektrode 215 vorgegeben werden.

In Figur 5 ist beim NO-Reaktor 20 die Loch-Elektrode 215 strömungstechnisch verbessert und zwar dergestalt, dass beide planaren Flächen aus Figur 3 mit einem Profil ausgebildet sind. Es ergibt sich dabei eine düsenähnliche Form der Lochelektrode 215, wobei der minimale Durchmesser der Durchtrittsöffnung und die Länge des umgebenden Bereiches mit geringem Durchmesser dem Bedarf angepasst werden kann. Im Einzelnen ergeben sich also hier zwei Steigungswinkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  und eine Länge  $L_1$  eines Bereiches mit einem Durchmesser in vorgegebenem Bereich.

In der Figur 6 ist der NO-Reaktor mit strömungstechnisch verbesserter Loch-Elektrode zusätzlich mit einem Prallblech 204 im Elektrodenrückraum 210 versehen. Durch das Prallblech 204 ergibt sich eine Forcierung der Gaskühlung und eine Rezirkulation, die im Einzelnen durch das Profil des Prallbleches beeinflusst werden kann. Im Einzelnen ergeben sich Optimie-

rungsmöglichkeiten durch Variation des Abstandes, Elektroden-  
 austritt-Prallblech und den Durchmesser bzw. die Form des  
 Prallbleches 204.

5 In Figur 7 wird von einem NO-Reaktor 20 entsprechend Figur 5  
 ausgegangen. Hier ist zusätzlich zur strömungstechnisch ver-  
 besserten Loch-Elektrode 215 ein Zirkulierungsröhrchen 212  
 zur Forcierung der Gaskühlung und Rezirkulation vorhanden. Im  
 Einzelnen kann der Abstand Elektrodenaustritt-Rezirkulations-  
10 röhrchen sowie dessen Länge und dessen Durchmesser variiert  
 werden, so dass sich weitere Optimierungsmöglichkeiten erge-  
 ben.

In Figur 8 ist ausgehend von dem NO-Reaktor 20 gemäß Figur 5  
15 im Gehäuse 200 zum Elektrodenrückraum 210 ein Einlass 202 zum  
 Einlassen eines Quenchgases vorhanden. Über den Quenchgasein-  
 lass 202 kann ein geeignetes Quenchgas wie z.B. trockene Luft  
 in den Rückraum eingebracht werden, womit die Gaskühlung und  
 die Rezirkulation intensiviert wird. Optimierungsmöglichkei-  
20 ten bestehen durch Variation des Abstandes Quenchgaseinlass-  
 Elektrodenaustritt und des Verhältnisses von Plasmagas- zu  
 Quenchgasstrom.

In Figur 9 ist der Quenchgaseinlass unmittelbar in die strö-  
 mungstechnisch verbesserte Loch-Elektrode 215 entsprechend  
 Figur 5 eingebracht. Durch Einbringen des Quenchgases unmit-  
 telbar im Bereich des Plasmas können weitere Randbedingungen  
 eingestellt werden, was ebenfalls der Forcierung der Gasküh-  
 lung und Rezirkulation dient. Optimierungsmöglichkeit besteht  
30 durch Variation des Verhältnisses von Plasmagas- zu Quench-  
 gasstrom über Strömungsquerschnitte.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit einer Gasvorwärmung des  
 eintretenden Gases vor der eigentlichen Plasmareaktion. Ent-  
35 sprechend Figur 10 ist im NO-Reaktor 20 eine Umwegleitung 203  
 vorhanden, die durch den Bereich des heißen Produktgases

führt. Dadurch wird also durch den Wärmeaustausch mit dem Produktgas eine Gasvorwärmung des Betriebsgases erreicht.



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von Stickoxiden mittels eines  
plasmagestützten Verfahrens aus Luft, Abgas und/oder einem  
5 anderen Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden Gasgemisch zur  
Erzeugung von Ammoniak als Reduktionsmittel für eine nach dem  
SCR-Verfahren (Selective Catalytic Reduction) arbeitenden Ab-  
gasreinigung bei einer Verbrennungskraftmaschine in mobilen  
Anlagen, insbesondere in einem Kraftfahrzeug, d a d u r c h  
10 g e k e n n z e i c h n e t , dass das Betriebsgas mit ei-  
nem Massestrom, der klein gegenüber dem Abgasmassestrom der  
Verbrennungskraftmaschine ist, in einer Gasentladung auf Tem-  
peraturen über 2000 K, insbesondere über 2800 K, erhitzt wird  
und dass molekularer Stickstoff und Sauerstoff durch nicht-  
15 thermische, plasmainduzierte Stoßprozesse mit hochenergeti-  
schen Elektronen elektronisch angeregt, dissoziiert und/oder  
ionisiert werden und dass durch Reaktion von elektronisch an-  
geregten Molekülen, Molekülbruchstücken und Ionen Stickoxide,  
insbesondere NO, gebildet werden und dass die durch das Gas-  
20 entladungsplasma erzeugte NO<sub>x</sub>-Konzentration im Bereich von 2  
bis 5 % liegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , dass die Reaktionszeiten der Bildungspro-  
25 zesse durch die Gastemperatur und/oder Bildungsraten angereg-  
ter Moleküle und Molekülbruchstücke im Bereich zwischen 1 µs  
und 10 ms gehalten werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, d a d u r c h  
30 g e k e n n z e i c h n e t , dass das im heißen Betriebs-  
gas gebildete NO durch schnelle Abkühlung mit einer Rate von  
ca. 100000 K/s, mindestens jedoch 10000 K/s, auf Temperaturen  
unter 1500 K, insbesondere unter 1000 K, chemisch stabili-  
siert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -  
z e i c h n e t , dass das Gasentladungsplasma räumlich  
und/oder zeitlich fluktuiert.

5 5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass die spezifische Energiedich-  
te des Gasentladungsplasmas zwischen  $1 \text{ kJ/m}^3$  und  $50 \text{ kJ/m}^3$ ,  
vorzugsweise zwischen  $2 \text{ kJ/m}^3$  und  $10 \text{ kJ/m}^3$ , im Gasentladungs-  
volumen beträgt.

10

6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass die Geschwindigkeit des in  
die Gasentladungszone einströmenden Betriebsgases zwischen 10  
und 50 ms beträgt und die Geschwindigkeit nach der Beschleu-  
15 nigung zwischen 100 und 500 m/s beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzeu-  
gung der Gasentladungen rotierende Lichtbögen (sog. rotarcs)  
20 verwendet werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass für die Gas-  
entladungen Gleitlichtbögen (sog. glidarcs) verwendet werden.

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch  
1 oder einem der Ansprüche 2 bis 8, unter Verwendung eines  
Plasmaverfahrens, wozu ein Plasmareaktor (20) mit Einlass  
(201) für ein Betriebsgas und Auslass (211) für ein Prozess-  
30 gas vorhanden ist, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -  
n e t , dass im Plasmareaktor (20) eine elektrisch isolier-  
te Stiftelektrode (205) als Hochspannungselektrode und eine  
geerdete, mit einem zentrischen Loch vorgegebenen Durchmes-  
sers (D) versehene Gegenelektrode (215) vorhanden sind, wobei  
35 zwischen den Elektroden sich eine Plasmazone (220) für Gas-  
entladungen befindet.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Plasmareaktor (20) hinter der Lochelektrode ein Rückraum (210) zur Abkühlung des Entladungsplasmas vorhanden ist.

5

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass aus der durch beide Elektroden (205, 215) gebildeten Plasmazone (220) Gas in den Rückraum (210) der Lochelektrode (215) austreten kann.

10

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Gasauslass (211) im Rückraum (210) der Lochelektrode (215) befindet.

15 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochelektrode (215) planar ausgebildet ist, wobei Lochdurchmesser (D) und Lochlänge (d) variabel sind.

20 14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochelektrode (215) zumindest zum Rückraum (210) hin ein Profil (216) aufweist, wobei die Lochlänge (d) durch die Steigung des Profils (216) bestimmt wird.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Lochelektrode (215) beidseitig ein Profil (216, 216') aufweist.

30 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Rückraum (210) der Lochelektrode ein Prallblech (204) angeordnet ist.

35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Rückraum (210) der Lochelektrode (215) ein Rezirkulationsrohr (212) vorhanden ist.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, da -  
durch gekennzeichnet, dass der Plasma-  
reaktor (20) einen Einlass (202) für ein Quenchgas aufweist.

5

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12,, da -  
durch gekennzeichnet, dass der Einlass  
(202) für das Quenchgas im Rückraum (210) der Lochelektrode  
(215) angeordnet ist.

10

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12,, da -  
durch gekennzeichnet, dass der Einlass  
(202) für das Quenchgas radial in der Lochelektrode (215) an-  
geordnet ist.

15

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 20, da -  
durch gekennzeichnet, dass im Reaktor  
(20) Mittel (203) zur Vorwärmung des Betriebsgases vorhanden  
sind.

20

22. Vorrichtung nach Anspruch 21, da durch ge -  
kennzeichnet, dass die Mittel (203) durch einen  
Wärmetausch mit dem Produktgas realisiert werden.

Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 22, da -  
durch gekennzeichnet, dass im Plasma-  
reaktor (20) ein räumlich und/oder zeitlich stark fluktuie-  
rendes Gasentladungsplasma (220) betrieben wird.

30

24. Vorrichtung nach Anspruch 23, da durch ge -  
kennzeichnet, dass zur Erzeugung des Plasmas  
(220) eine Gleichspannungs-, Pulsspannungs- oder eine Wech-  
selspannungsquelle (21) für Hochspannung vorhanden ist.

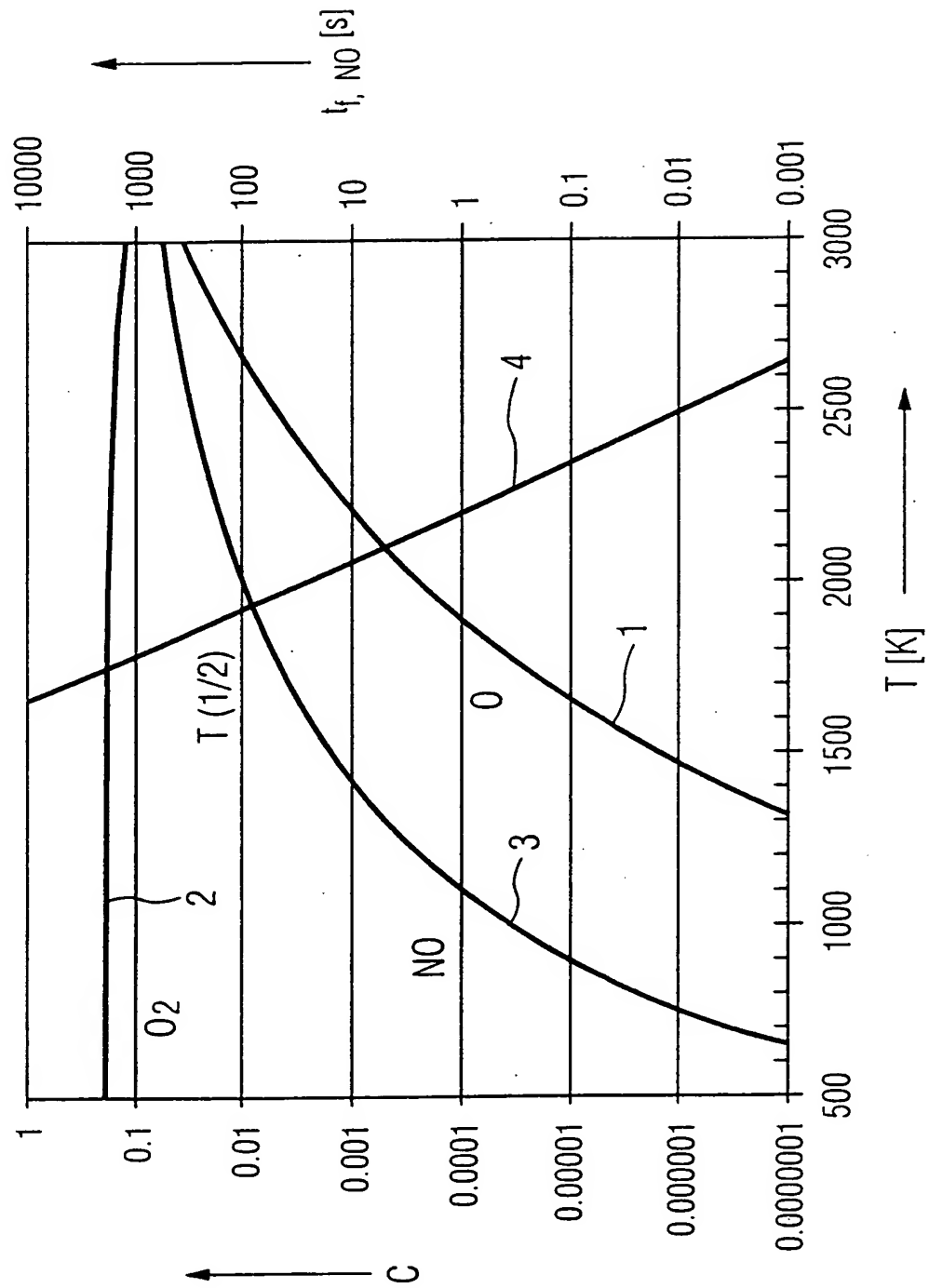
35

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, da durch ge -  
kennzeichnet, dass die Frequenz der pulsieren-

den Gleichspannung oder die Frequenz der Wechselspannung zwischen 50 Hz und 1 MHz liegt.

26. Vorrichtung nach Anspruch 25, d a d u r c h g e -  
5 k e n n z e i c h n e t dass die Impedanz der Spannungsquelle  
im genannten Frequenzbereich zwischen 1 k $\Omega$  bis 10 k $\Omega$  be-  
trägt.

FIG 1



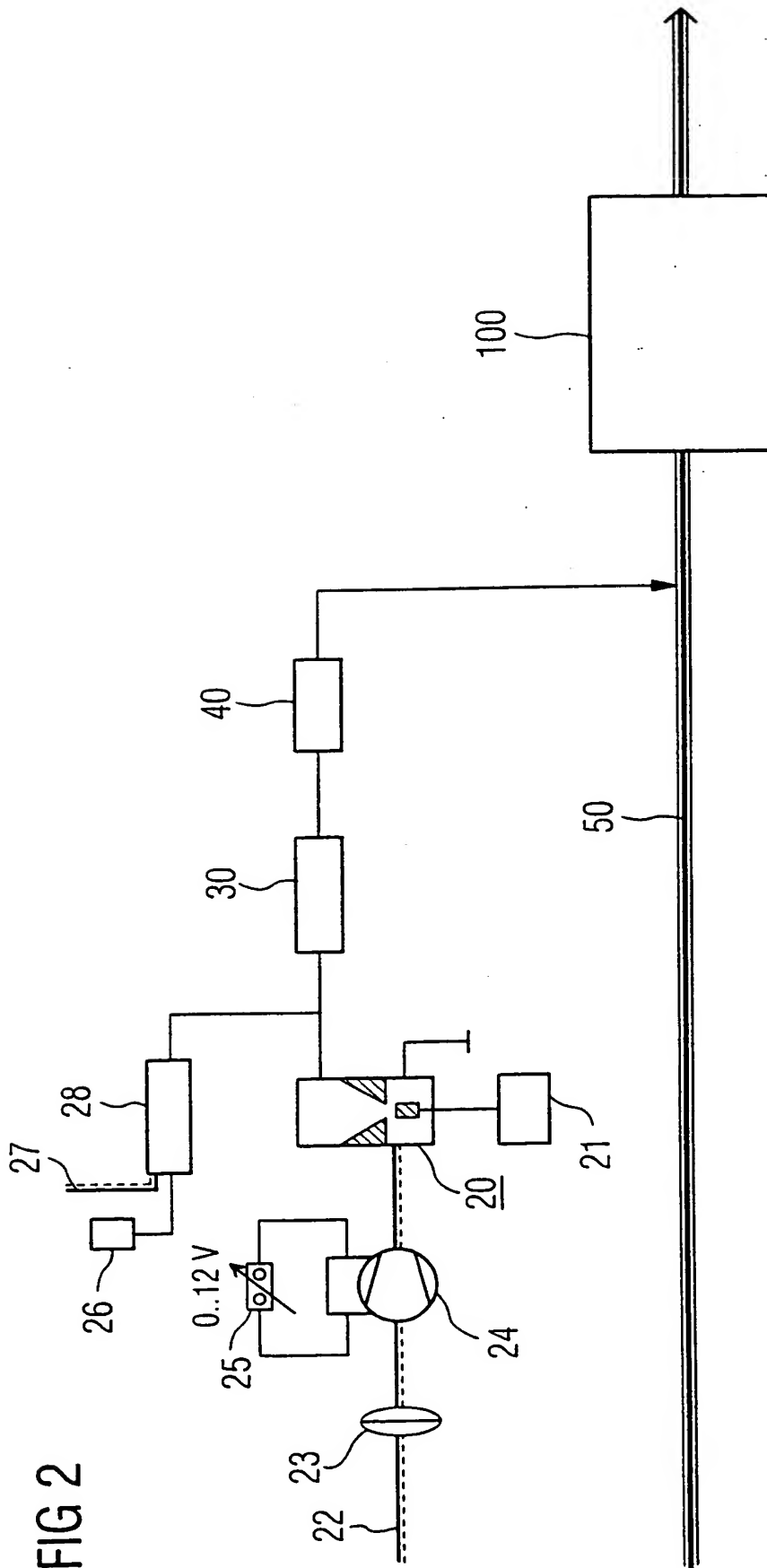


FIG 3

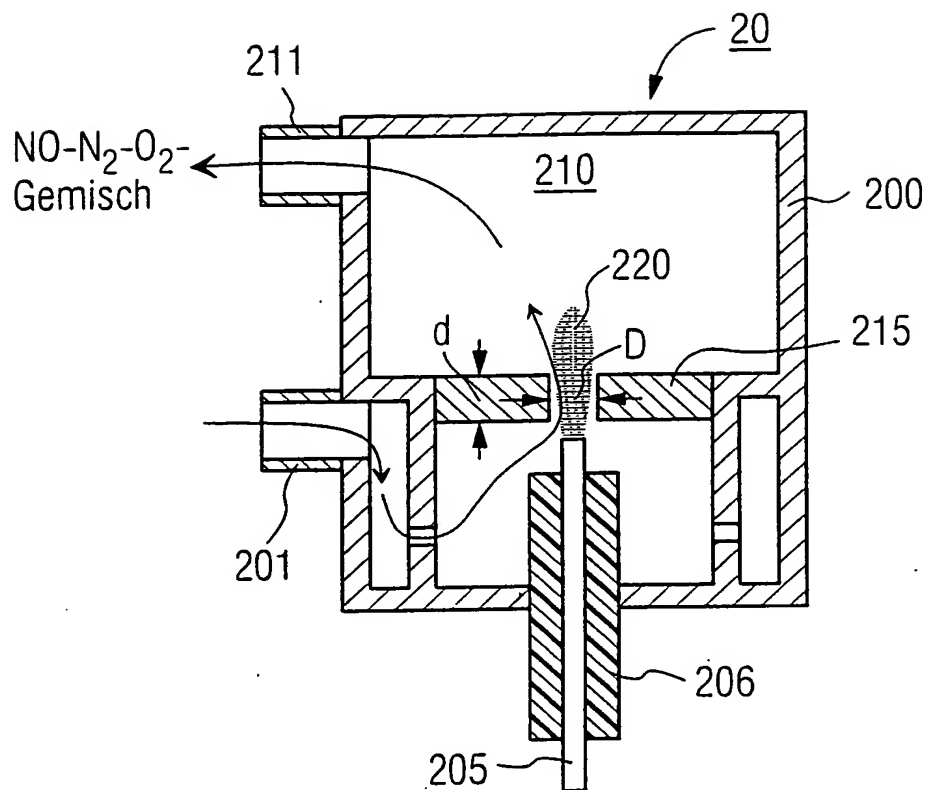


FIG 4

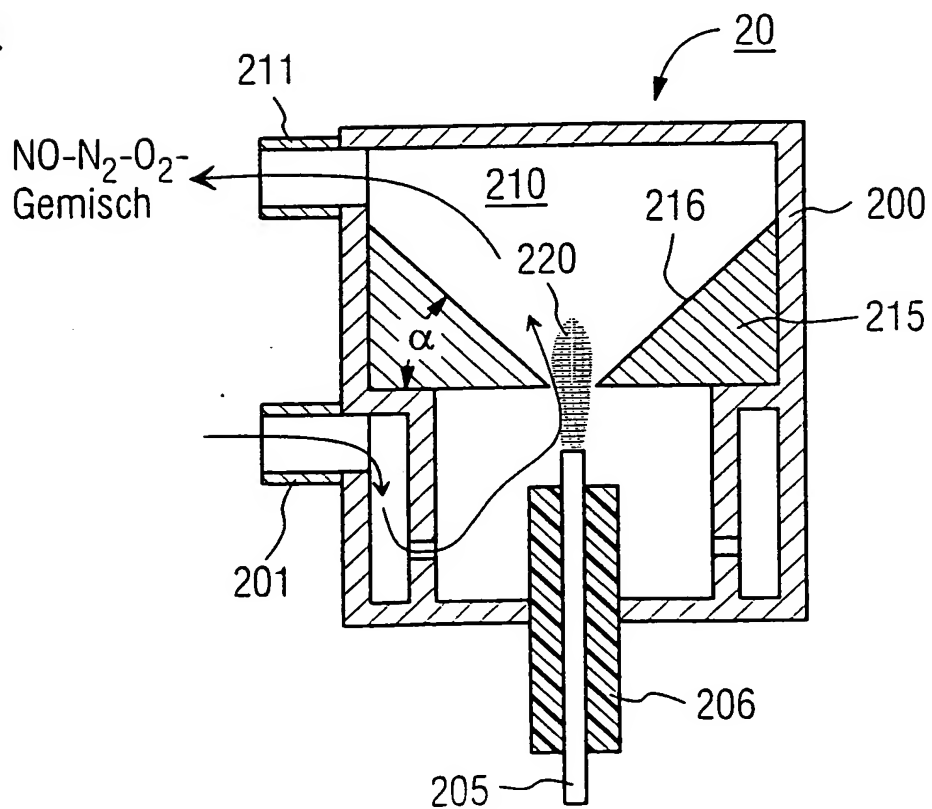






FIG 7

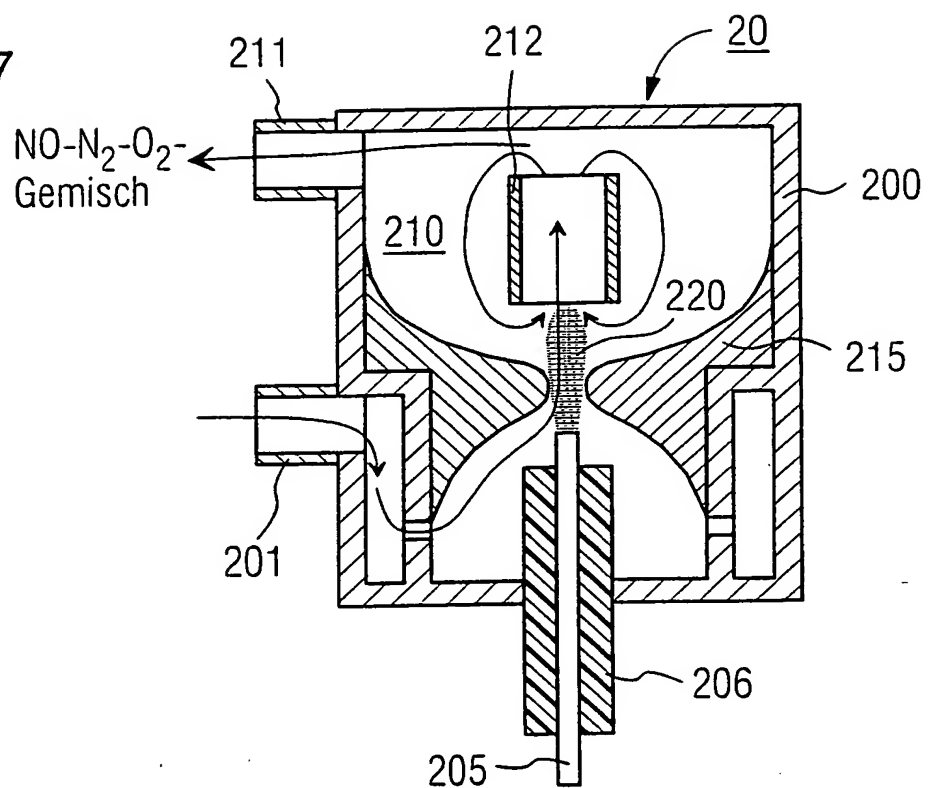


FIG 8

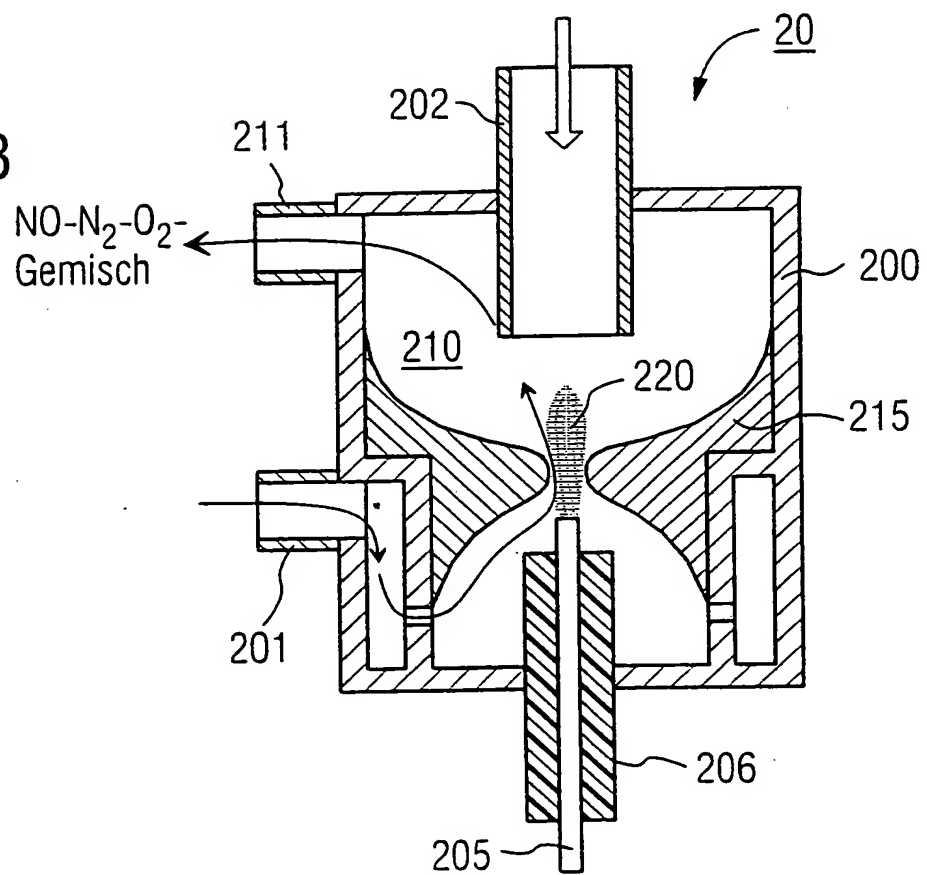


FIG 9

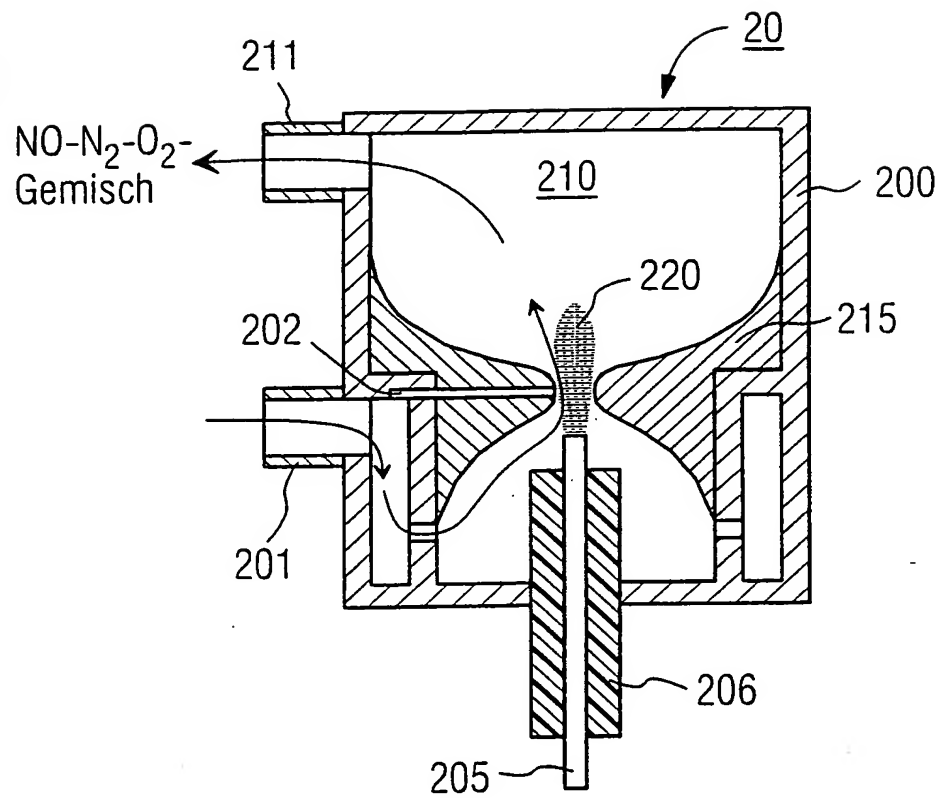
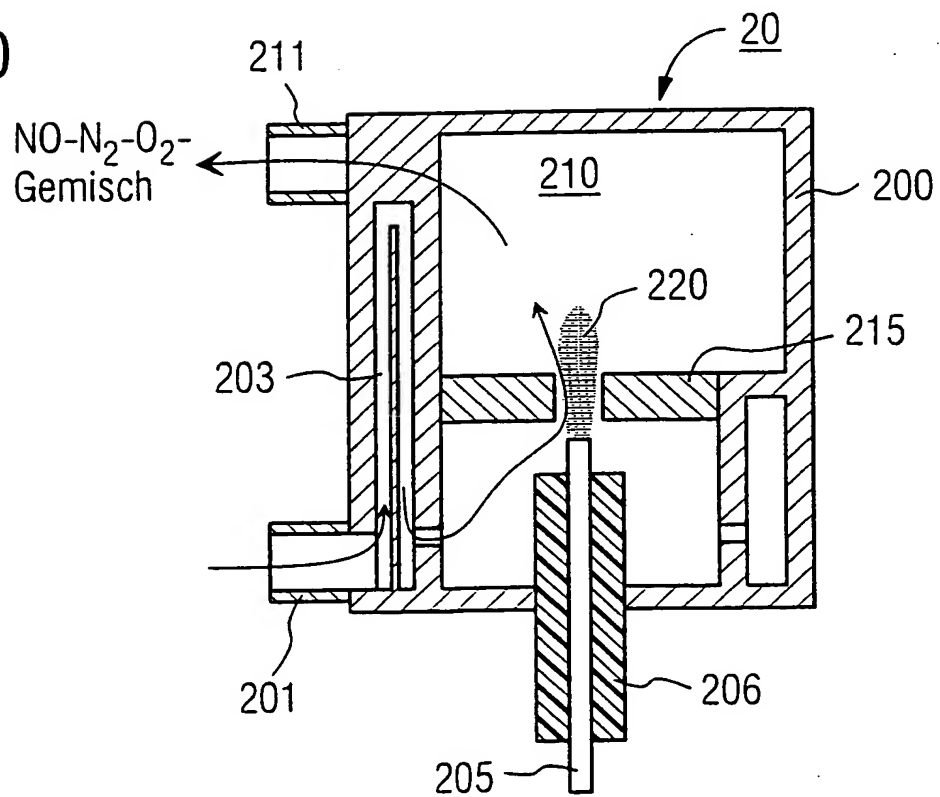


FIG 10



## Zusammenfassung

Verfahren zur Erzeugung von Stickoxiden und zugehörige Vorrichtung

5

Bekannt ist,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NH}_3$  zu erzeugen und das  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel für einen SCR-Katalysator bei der Abgasreinigung zu verwenden. Gemäß der Erfindung wird  $\text{NO}_x$  mittels eines plasma-gestützten Verfahrens erzeugt, das  $\text{NO}_x$  unter Zugabe von  $\text{H}_2$ -haltigem Gas zu  $\text{NH}_3$  reduziert und das so erhaltene  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel eingesetzt. Bei der zugehörigen Anordnung ist ein Plasmareaktor vorhanden.

10

FIG 2

15